

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-338392

(43)Date of publication of application : 06.12.1994

(51)Int.Cl.

H05B 33/22  
C09K 11/06

(21)Application number : 05-126717

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1993

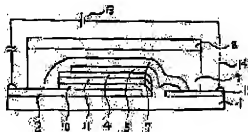
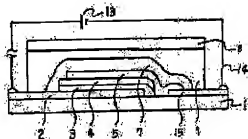
(72)Inventor : ITO YUICHI

## (54) ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the low heat resistance of a positive hole carrying material by containing polyimide synthesized with aliphatic tetracarboxylic acid as the main constituent in a hole injecting/carrying layer.

CONSTITUTION: A positive electrode 2, a hole injecting/carrying layer 3, an organic luminescence layer 4, a negative electrode 5, and a sealing layer 7 are formed in sequence on a substrate 1, and a glass plate 8 is stuck with an adhesive resin 9 to constitute an organic thin film EL element. A first hole injecting/carrying layer 10 and a second positive carrying layer 11 can be formed to improve the hole injection efficiency to the organic luminescence layer 4. The layer 3 (or layers 10, 11) is made of a layer containing polyimide having an aliphatic tetracarboxylic acid anhydride as the acid constituent. This element emits light when DC voltage is applied with the layer 3 side made positive, and it emits light while positive voltage is applied to the electrode on the layer 3 side when AC voltage is applied.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

24.02.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2848189

[Date of registration]

06.11.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-338392

(43)公開日 平成6年(1994)12月6日

(51) Int-CL<sup>5</sup>

識別記号

片内整理番号

FI

### 技術表示箇所

H05B 33/22

C O 9 K 11/06

Z 9159-4H

調査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-126717

(22)出願日 平成5年(1993)5月28日

(71) 出國人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 發明者 伊藤 祐一

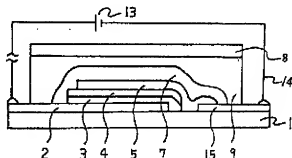
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54)【発明の名称】 有機薄膜EL素子

(57) 【要約】

【目的】有機薄膜E.L.素子の正孔輸送材料の耐熱性の低さを改善し、高耐熱性の有機薄膜E.L.素子を提供することを目的としたものである。

【構成】少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、陰極から構成される有機薄膜EL素子において、正孔注入輸送層が脂肪族テトラカルボン酸を酸成分として合成されたポリイミドを含むことを特徴とする有機薄膜EL素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、陰極から構成される有機薄膜EL素子において、正孔注入輸送層が脂肪族テトラカルボン酸無水物を酸成分としたポリイミドを含むことを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項2】前記正孔注入輸送層が脂肪族テトラカルボン酸無水物を酸成分としたポリイミドを含む層を少なくとも1層有する多層構造であることを特徴とする請求項1記載の有機薄膜EL素子。

【請求項3】前記脂肪族テトラカルボン酸無水物を酸成分としたポリイミドを含む層が、そのポリイミドまたはその前駆体であるポリアミド酸を含む塗布液を塗布して成膜されてなることを特徴とする有機薄膜EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機薄膜のエレクトロルミネセンス（以下単にELとす）現象を利用した有機薄膜EL素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】イーストマン・コダック社のC. W. Tangらにより開発された有機薄膜EL素子は、特開昭59-194393号公報、特開昭63-264692号公報、特開昭63-295695号公報、アプライド・フィジックス・レター第51巻第12号第913頁 \*

20

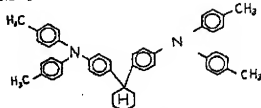
\* (1987年)、およびジャーナル・オブ・アプライドフィジックス第65巻第9号第3610頁(1989年)等によれば、一般的には陽極、正孔注入輸送層、電子輸送発光層、陰極の順に構成され、以下のように作られている。

【0003】まず、ガラスや樹脂フィルム等の透明絶縁性の基板上に蒸着又はスパッタリング法等でインジウムとスズの複合酸化物（以下ITOとする）の透明導電性被膜の陽極が形成される。

10 【0004】次に正孔注入輸送層として、銅フタロシアニン（以下CuPcとする）、あるいは

【0005】

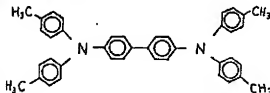
【化1】



【0006】で表される化合物1、1-ビス（4-ジ-  
p-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン（融点18  
1.4℃〜182.4℃）、あるいは

【0007】

【化2】



【0008】で表される化合物N, N', N'-テトラ-  
p-トリル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-  
ジ-アミン（融点120℃）等のテトラアリールジアミン  
を、0.1μm程度以下の厚さに単層または積層して蒸  
着して形成する。

【0009】次に、正孔注入輸送層上にトリス（8-キノ  
リノール）アルミニウム（以下Alq3とする）等の  
有機発光体を0.1μm程度以下の厚さで蒸着し、有機  
発光層を形成する。最後に、その上に陰極としてMg :  
Ag、Ag : Eu、Mg : Cu、Mg : In、Mg : S  
n等の合金を共蒸着により2000Å程度蒸着してい  
る。

【0010】また、安達らには有機発光層と陰極（5）の  
間に、電子注入輸送層（6）を設けた素子を作製した。  
アプライド・フィジックス・レター第57巻第6号第  
531頁（1990年）によると、その素子は、ITO  
の陽極上に正孔注入輸送層（3）としてN, N'-  
ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1,  
1'-ビフェニル-4, 4'-ジ-アミン [融点159〜

40

163℃、ガラス転移温度67℃（窒素下、20℃/分の  
昇温速度のDSC（示差走査熱量計）で測定）：以下  
TPDとする）、有機発光層（4）として1-（4-  
N, N-ビス（p-メトキシフェニル）アミノステリ  
ル）ナフタレン、電子注入輸送層（6）として2-（4-  
ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-  
1, 3, 4-オキサジアゾール（以下、BPBDとす  
る）、陰極（5）としてMgとAgの合金を順に積層し  
ている。

【0011】以上のように作られた素子は、透明電極側  
を陽極として20〜30V以下の直流低電圧を印加する  
ことにより発光層に正孔と電子が注入され、その再結合  
により発光し、1000cd/m<sup>2</sup>程度の輝度が得られ  
る。

【0012】しかし、上記で示した正孔注入輸送材料  
は、CuPcは耐熱性はあるが可視光線波長領域の吸収  
が大きく、また結晶性であるために蒸着膜が凹凸に  
なる。よって、CuPcのみを正孔注入輸送材料として用  
いた素子は、EL発光取り出し効率が低く、素子が電気

50

短絡しやすくなる問題があった。

【0013】(化1)、(化2)で示した化合物およびTPDを使用すれば、非晶質で平滑な蒸着膜が得られ、可視波長領域で吸収もないが、これらは融点およびガラス転移温度が低いため、素子作成プロセスや素子駆動時の発熱によりTPDと発光層とが混合してしまったり、時間が経つにつれて膜が結晶化し凸凹になる問題があった。例えば50μm程度の薄膜にしてTPD層とA1q3層を積層した場合では、95℃程度の温度で両層が混合してしまつた。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上で述べたような従来の有機薄膜EL素子の正孔輸送材料の耐熱性の低さを改善し、高耐熱性の有機薄膜EL素子を提供することを目的となされたものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであって、少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、陰極から構成される有機薄膜EL素子において、正孔注入輸送層が脂肪族テトラカルボン酸無水物を酸成分としたポリイミドを含むことを特徴とする有機薄膜EL素子を提供する。また、本発明のさらなる特徴として、前記正孔注入輸送層が脂肪族テトラカルボン酸無水物を酸成分としたポリイミドを含む層を少なくとも1層有する多層構造であることを特徴とする請求項1記載の有機薄膜EL素子を提供する。また、本発明のさらなる特徴として、前記脂肪族テトラカルボン酸無水物を酸成分としたポリイミドを含む層が、そのポリイミドまたはその前駆体であるポリイミド酸を含む塗布液を塗布して成膜されることを特徴とする有機薄膜EL素子を提供する。

【0016】以下に本発明の有機薄膜EL素子を模式的に示す図1から図4までに基つて詳細に説明する。

【0017】図1は本発明における有機薄膜EL素子を、基板(1)上に陽極(2)、正孔注入輸送層(3)、有機発光層(4)、陰極(5)、封止層(7)の順に構成し、ガラス板(8)を接着性樹脂(9)にて接着して密封した場合の例である。

【0018】図2は、有機発光層(4)への正孔注入効率を向上させるために、正孔移動度や仕事関数の異なる材料を積層し、第1正孔注入輸送層(10)、第2正孔\*

\*注入輸送層(11)とした場合の例である。

【0019】本発明におけるポリイミドを含む層は第1の正孔注入輸送層(10)または第2の正孔注入輸送層(11)のどちらか、または両方の層に用いることもできる。

【0020】図3は第2の正孔注入輸送層(11)と有機発光層(4)間に第3の正孔注入輸送層(12)を形成した場合であり、さらに多層に形成することもできる。

10 【0021】さらに、図4に示すように有機発光層

(4)と陰極(5)間に有機発光層との界面で正孔の流れを阻止する電子注入輸送層(6)を設け、基板(1)上に陽極(2)、正孔注入輸送層(3)、有機発光層(4)、電子注入輸送層(6)、陰極(5)、封止層(7)の順に構成することもできし、同様の構成を基板上に陰極から逆の順に構成してもよい。

【0022】以下、さらに詳しく材料および素子の製造方法について説明する。

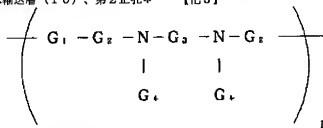
【0023】陽極(2)は、ガラスやプラスチックフィルム等の透明絶縁性の基板(1)上にITO(仕事関数4.6~4.8eV)や酸化亜鉛鉛アルミニウムのような透明導電性物質を真空蒸着やスパッタリング法等で被覆した表面抵抗10~50Ω/□、可視光線透過率80%以上の透明電極、又は金やプラチナを薄く蒸着した半透明電極やポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等の高分子を被覆した半透明電極が望ましい。

【0024】しかし、別の場合には、陽極(2)は不透明で、正孔注入輸送層(3)を通して有機発光層(4)へ正孔注入しやすい仕事関数の値の大きい金、プラチナ、パラジウム、ニッケル等の金属板、シリコン、ガリウムリン、アモルファス炭化シリコン等の仕事関数が4.6eV以上の半導体基板、もしくはそれらの金属や半導体を、絶縁性の基板(1)上に被覆した陽極(2)に用い、陰極(5)を透明電極もしくは半透明電極とすることもできる。陰極(5)も不透明であれば、有機発光層(4)の少なくとも一端が透明である必要がある。

【0025】次に本発明における正孔注入輸送層(3)を陽極(2)上に形成する。まず、本発明に用いる正孔注入輸送層を一般式

【0026】

【化3】

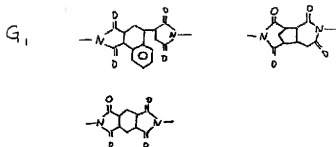


【0027】で示されるポリイミドを含む単層で形成する場合について説明する。

50 【0028】ここで、G<sub>1</sub>~G<sub>4</sub>はそれぞれ

【0029】

【化4】

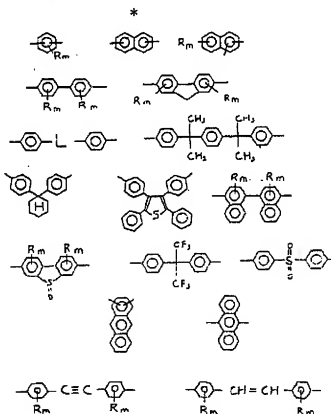


【0030】

\* 【0031】

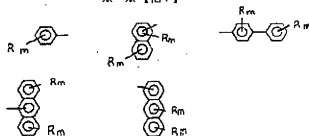
【化5】

【化6】

 $G_2$  $G_3$ 

【0032】

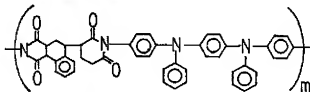
※ ※ 【化7】

 $G_4$ 

キシ基、フッ素から選ばれ、mは置換基の数を表す正の整数である。Lは結合を表す連結基または炭素数1～4のメチレン鎖を表す。

【0034】ここで、ポリイミドの仕事関数、HOMO（最高被占軌道）-LUMO（最低空軌道）間のエネルギーギャップは $G_1 \sim G_2$ の構造を選択することにより変えることができる。仕事関数やエネルギーギャップを小さくするためには共役系の広がりが大きくなるような基を選び、 $G_1 \sim G_2$ の芳香環にメチル基、メトキシ等電子供与性の基を置換する。逆に仕事関数やエネルギーギャップを大きくするためには共役系の広がりが小さくなるような基を選び、 $G_1 \sim G_2$ の芳香環にトリフロメチル基等の電子吸引性基を置換すればよい。

【0035】本発明ではポリイミドの着色を少なくするために、4つのイミド結合を形成するカルボニル炭素が脂肪族炭素に結合している脂肪族テトラカルボン酸2無水物、例えば3, 4-ジカルボキシー-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1-コハク酸2無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酸2無水物、\*



【0039】ここで、nは重合度を表す整数であり、(化8)および(化9)の装置下20℃/分の昇温速度で測定したDSC法によるガラス転移温度は、それぞれ264℃、274℃であり、低分子のTPPDに比べて耐熱性が高く、仕事関数は5.4 eVおよび5.5 eVであり、HOMO-LUMO間のエネルギーギャップは3 eV程度である。

【0040】また、芳香族ジアミンをジアミン成分として用いたポリイミドに比べ透明性が高く、400 μm～800 μmの可視領域において透明である。これらのポリイミドは、室温でN-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ピリジン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン等の有機溶媒に溶解するものはそれらのポリイミドの有機溶剤溶液をスピコート法、ディップコート法、ロールコート法等の塗布法により成膜することができる。

【0041】また、室温で溶け難いポリイミドは、その前駆体であるポリアミド酸、またはポリアミド酸エステルを有機溶媒に溶かし塗布法により成膜し、得られたポリアミド酸またはその誘導体の膜をベンゼン、無水酢酸、ピリジンの混合溶液等で処理するか、300℃程度に加熱処理し脱水環化を行なうことによりポリイミド膜とすることができる。

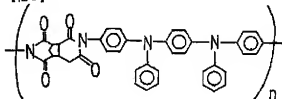
【0042】また、ポリアミド酸にN, N-ジメチル-

\* 1, 2, 4, 5-テトラカルボキシシクロヘキサノン2無水物やテトラカルボン酸ジチオ無水物等をポリイミド合成の酸成分として用いることができるが、酸成分の例は本発明を限定するものではない。ポリイミドの合成法は石田らの方法（高分子学会予稿集、41巻356頁）を適用することができる。

【0036】本発明で用いるポリイミドの具体的な化学構造の例を以下に示す。

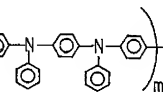
【0037】

【化8】



【0038】

【化9】

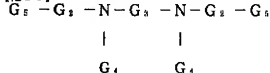


n-オクタデシルアミン等の長鎖アルキル基を持つ第3級アミンを付加させて水面上に展開することによりラングミュア-ブロッジェット法で成膜することもできる。

【0043】その他の成膜方法としては以下に表わされる

【0044】

【化10】



【0045】 $G_1 \sim G_4$ は(化3)と同じであり、 $G_1$ は-NH<sub>2</sub>基又は-NCO基）ジアミン成分と、前記の例にあげたような酸成分を別々な蒸着源から加熱した基板上に真空共蒸着しポリアミド酸やポリイミドの膜を成膜できる。

【0046】また、ポリイミドのアミノ末端に、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、マレイン酸無水物、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物等の2重結合を有するキャッピング剤を反応させて、熱処理等によりポリイミド鎖間を架橋し、より耐熱性を上げることができる。

【0047】これらのポリイミドは200℃以上のガラ

ス転移温度を有するため、有機薄膜E.L.素子の耐熱性を高めることができる。

【0048】次に、陽極と発光層間の仕事関数の階段の段差を小さくして正孔注入効率を向上させるため、層間の密着性向上のため、劣化防止、色調の調整などの目的で正孔注入輸送層を積層構造とする場合には、特願平4-300885号、特願平4-72009号、特願平4-114692号、特願平4-142791号、特願平4-230997号中に記載または言及されている材料や米国特許第3265496号明細書、同4025341、同3873311、同3873312、ヨーロッパ特許第295115号明細書、同295125、同295127の中で述べられている正孔輸送性ポリマー材料または銅フタロシアニン等のフタロシアニン類、キナクリドン等の耐熱性の低分子有機正孔注入輸送材料の層、または

【0049】

【化11】



【0050】(式中 $G_1$ 、 $G_1$ は(化3)と同様)で表される低分子芳香族第三級アミン正孔輸送材料の層、またはアモルファスのSiやSiC、Seなどの無機化合物を含む層と積層し、2層以上の多層の正孔注入輸送層を形成することができる。

【0051】(化11)で表される低分子有機正孔注入輸送材料は耐熱性に劣るため、積層する場合は5nm程度以下の厚さが良い。この際に各層は真空蒸着法、スピコート法、ディップコート法、ロールコート法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等各種の製膜方法を適用することができる。有機正孔注入輸送層の膜厚は半層で形成する場合も、積層で形成する場合においても5~500 $\mu$ mで、好ましくは10~100nmである。

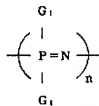
【0052】次に有機正孔注入輸送層(3)上に有機発光層(4)を形成する。(4)に用いる蛍光体は、可視領域に蛍光を有し、適当な方法で成膜できる任意の蛍光体が可能である。例えば、アントラセン、サリチル酸塩、ピレン、コロン、ベリレン、テトラフェニルブタジエン、9,10-ビス(フェニルエチル)アントラセン、8-キノリノールリチウム、Alq3、トリス(5-7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(8-キノリノール)スカンジウム、ビス(8-(パラトシル)アミノキノリン)亜鉛錯体およびカドミウム錯体、1,2,3,4-テトラフェニルシクロペンタジエン、ペンタフェニルシクロペンタジ

ン、ポリ-2,5-ジヘプチルオキシ-P-フェニレンビニレン、あるいは特願平4-31488号、米国特許第5141671号明細書、同4769292号明細書で言及されている蛍光物質等があげられる。

【0053】その他、

【0054】

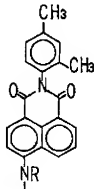
【化12】



【0055】(式中 $G_1$ はアミノ基または水酸基を有する有機蛍光体残基、 $n$ は重合度を表す整数)で示すポリホスファゼンを用いることもできる。 $G_1$ の例としては

【0056】

【化13】



【0057】で示す構造の基があげられる。ここで式中Rは水素またはアルキル基である。これらの有機発光層材料の成膜方法は真空蒸着法、昇膜法、塗布法等の適当な方法により行なわれる。また、これらの蛍光性ポリマーや分子にビニル基、アクリル基、メタクリロイルオキシメチル基、メタクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシエチル基、アクリロイル基、アクリロイルオキシメチル基、アクリロイルオキシエチル基、シナモイル基、スチレンメチルオキシ基、プロピロイル基、プロパルギル基等の重合性、架橋性の基を導入した材料を用いて成膜後に熱、光、放射線で重合、架橋することもできる。

【0058】また、有機発光層(4)中の蛍光体は、発光波長変換、発光効率向上のために、米国ラムダフィジック社またはイーストマンコダック社のレーザーダイカログに記載されているクマリン系やキノクリドン系、ベリレン系、ピラン系等の蛍光色素や無金属および金属フタロシアニン類等の蛍光性顔料が一種類以上ドーピングされるか、多種類の蛍光体の発光層を2層以上積層してもよく、そのうちの一方は紫外域または紫外域に蛍光を示すものであってもよい。



【0059】有機発光層(4)の膜厚は、単層または積層により形成する場合においても $1\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $1\sim 100\text{nm}$ である。

【0060】次に有機発光層(4)上に有機電子注入輸送層(6)を積層する場合、有機電子注入輸送材料の好ましい条件は、電子移動度が大きく、LUMOのエネルギーレベルが有機発光層材料のLUMOのエネルギーレベルと同程度から陰極材料のフルミレベル(仕事関数)の間にあり、仕事関数が有機発光層材料より大きく、成膜性が良いことがある。さらに陰極(2)が不透明で、透明もしくは半透明の陰極(5)から光を取り出す構成の素子においては少なくとも有機発光層材料の蛍光波長領域において実質的に透明である必要がある。

【0061】例としては、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、BPBDおよび浜田らの合成したオキサジアゾール誘導体(日本化学会誌、1540頁、1991年)等があげられるが、上記例に特に限定されるものではなく、場合によっては有機発光層材料の例に上げた化合物を用いることが可能な場合もある。

【0062】有機電子注入輸送層(6)の成膜方法は、スピコート法等の方法で塗布、または真空蒸着法、昇膜法等の方法により行われ、 $1\sim 100\text{nm}$ の厚さに成膜される。

【0063】次に陰極(5)を有機発光層(4)または有機電子注入輸送層(6)上に形成する。

【0064】陰極は、電子注入を効果的にこなうために有機発光層(4)または電子注入輸送層(6)と接する面に低仕事関数の物質が使われ、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系が用いられる。

【0065】仕事関数の例としてはMg単体で約3.6eVであり、MgにLi等アルカリ金属を添加した場合は3.1~3.2eVに低下する。

【0066】アルカリ金属を含む低仕事関数陰極を用いた場合には、さらにその上にアルカリ金属を含まないMg、Al、Ag等の金属層を積層し保護層としてもよい。陰極(5)の形成方法は、抵抗加熱法により $10^{-4}$  Torrオーダー以下の真空度の下で成分ごとに別々の蒸着源から水晶振動子式膜厚計でモニターしながら共蒸着する。この時 $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ 程度の膜厚で形成されるが電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法やスパッタリング法により共蒸着ではなく、合金ターゲットを用いて成膜することもできる。

【0067】次に素子の有機層や電極の酸化を防ぐために素子上に封止層(7)を形成する。封止層(7)は、陰極(5)の形成後直ちに形成する。封止層材料の例としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{GeO}$ 、 $\text{MoO}_3$ 等の酸化

物、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{LiF}$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{FeF}_3$ 等の弗化物、 $\text{GeS}$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{ZnS}$ 等の硫化物等のガスおよび水蒸気バリアー性の高い無機化合物があげられるが、上記例に限定されるものではない。これらを単体または複合して蒸着、スパッタリング法、イオンプレーティング法等により成膜する。抵抗加熱方式で蒸着する場合には、低温で蒸着できる $\text{GeO}$ が優れている。

【0068】さらに湿気の侵入を防ぐ為に市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、熱硬化性接着剤シート、一液硬化型または2液硬化型の無溶剤型のシリコン系接着剤等の接着性樹脂層(9)を用いて、ガラス板等の封止板(8)を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0069】

【作用】以上のように構成した有機薄膜EL素子は、正孔注入輸送層(3)側を正として電源(13)にリード線(14)で接続し直流電圧を印加することにより発光するが、交流電圧を印加した場合にも正孔注入輸送層(3)側の電極が正に電圧印加されている間は発光する。

【0070】本発明による有機薄膜EL素子を基板上に2次元に配列することにより文字や画像を表示可能なディスプレイとすることができる。

【0071】

【実施例】

(実施例1) 透明絶縁性の基板(1)として、厚さ $1.1\text{mm}$ の青板ガラス板を用い、この上に $120\text{nm}$ のITOを被覆して陰極(2)とした。この透明導電性基板を使用前に水洗、プラズマ洗浄により十分に洗浄後、正孔注入輸送層(3)として(化8)で示すポリイミドの前駆体のポリアミド酸のポリジン溶液をスピコートし、真空中 $300^\circ\text{C}$ で熱処理することにより $30\text{nm}$ のポリイミド膜を形成した。

【0072】次に、有機発光層(4)として $\text{Alq}_3$ を $70\text{nm}$ 蒸着し、その上面に陰極(5)としてMgとAgを蒸着速度比 $10:1$ で $220\text{nm}$ 蒸着した。最後に封止層(7)として $\text{GeO}$ を $1.8\mu\text{m}$ 蒸着後、ガラス板(8)を光硬化性樹脂(9)で接着し密封した。

【0073】この素子は3V以上の直流電圧により緑色に発光し、最高輝度は $10\text{V}$ 以上で $580\text{cd}/\text{m}^2$ 、電流密度は $184\text{mA}/\text{cm}^2$ であった。

【0074】(実施例2) 実施例1素子と同様に洗浄した基板上に正孔注入輸送層として(化9)で示すポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のシクロヘキサノン溶液をスピコートし、真空中 $300^\circ\text{C}$ で熱処理することにより $40\text{nm}$ のポリイミド膜を形成した。

【0075】次に、有機発光層(4)として $\text{Alq}_3$ を $50\text{nm}$ 蒸着し、その上面に陰極としてMgとLiを蒸着速度比 $6:1$ で $47\text{nm}$ 蒸着後Mgのみを $160\text{nm}$

蒸着した。

【0076】最後に封止層(7)としてGeOを1.8  $\mu\text{m}$ 蒸着後、ガラス板(8)を光硬化性樹脂(9)で接着し密封した。

【0077】この素子は5V以上の直流電圧により緑色に発光し、最高輝度は15Vにおいて1056  $\text{cd}/\text{m}^2$ 、電流密度は282  $\text{mA}/\text{cm}^2$ であった。

【0078】(実施例3)実施例1と同様に洗浄した基板上に第1正孔注入輸送層(10)として銅フタロシアニンを15  $\text{nm}$ 蒸着した。次に第2正孔注入輸送層(11)として(化9)のポリミドを実施例2と同様にして40  $\text{nm}$ 形成し、以下実施例2と同様に素子を作製した。

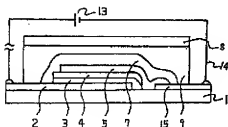
【0079】この素子は4V以上の直流電圧により緑色に発光し、最高輝度は15Vにおいて1221  $\text{cd}/\text{m}^2$ 、電流密度は422  $\text{mA}/\text{cm}^2$ であった。

【0080】(試験例1)実施例2の素子をオープンで100℃まで加熱→室温まで冷却→150℃まで加熱→室温まで冷却→200℃まで加熱→室温まで冷却してヒートサイクル試験を行なったところ、素子の有機層は融けず20Vの直流電圧印加で143  $\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度を示した。

【0081】(試験例2)実施例3の素子をホットプレート上で150℃まで加熱した後室温まで冷却した。その結果、素子の有機層は融けず19Vの直流電圧印加で761  $\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度を示した。

【0082】(実施例4)実施例3の素子と同様に第1正孔注入輸送層(11)を成膜した後N、N'-ビス(4-アミノフェニル)-N、N'-ジフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンと3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1-カルボキシ酸2無水物を別々の蒸着源から180℃に加熱した基板上に共蒸着した後300℃まで加熱し(化9)のポリミドを20  $\text{nm}$ 形成した。次に有機発光層(4)としてAlq3を50  $\text{nm}$ 蒸着し、その上面に陰極(5)としてMgとLiを3:1の蒸着速度比で40  $\text{nm}$ 共蒸着した後Alを140  $\text{nm}$ 蒸着した。\*

【図1】



\*【0083】この素子は14V直流電圧印加で391  $\text{cd}/\text{m}^2$ の輝度を示した。電流密度は901  $\text{mA}/\text{cm}^2$ であった。

【0084】

【発明の効果】本発明におけるポリミドは高い耐熱性と透明性、塗布法による成膜性に優れ、正孔輸送注入層として用いることにより耐熱性の高い有機薄膜EL素子を得るのに効果がある。また、本発明のポリミドと他の材料を積層してなる多層構造の有機正孔注入輸送層は有機薄膜EL素子の高輝度化に効果がある。

【0085】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機薄膜EL素子の一実施例を示す説明図である。

【図2】本発明の有機薄膜EL素子の他の実施例を示す説明図である。

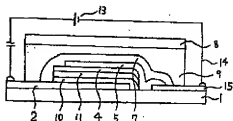
【図3】本発明の有機薄膜EL素子の他の実施例を示す説明図である。

【図4】本発明の有機薄膜EL素子の他の実施例を示す説明図である。

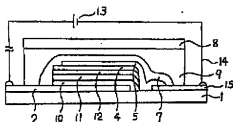
【符号の説明】

- (1) …基板
- (2) …陽極
- (3) …正孔注入輸送層
- (4) …有機発光層
- (5) …陰極
- (6) …電子注入輸送層
- (7) …封止層
- (8) …ガラス板
- (9) …接着性樹脂層
- (10) …第1の正孔注入輸送層
- (11) …第2の正孔注入輸送層
- (12) …第3の正孔注入輸送層
- (13) …電源
- (14) …リード線
- (15) …陰極取り出し口

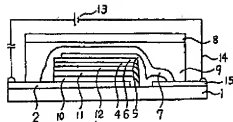
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成6年6月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

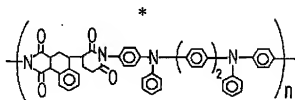
【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

\* 【補正内容】

【0038】

【化9】



## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】また、芳香族ジアミンをジアミン成分として用いたポリイミドに較べ透明性が高く、400nm～800nmの可視領域において透明である。これらのポリイミドは、室温でN-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ピリジン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン等の有機溶媒に溶けるものはそれらのポリイミドの有機溶媒溶液をスピンコート法、ディップコート法、ロールコート法等の塗布法により成膜することができる。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】(化11)で表される低分子有機正孔注入輸送材料は耐熱性に劣るため、積層する場合は5nm程度以下の厚さが良い。この際に各層は真空蒸着法、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等各種の製造方法を適用することができる。有機正孔注入輸送層の膜厚は単層で形成する場合も、積層で形成する場合においても5～500nmで、好ましくは10～100nmである。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成10年(1998)9月25日

【公開番号】特開平6-338392

【公開日】平成6年(1994)12月6日

【年通号数】公開特許公報6-3384

【出願番号】特願平5-126717

【国際特許分類第6版】

H05B 33/22

C09K 11/06

【F1】

H05B 33/22

C09K 11/06 Z

【手続補正書】

【提出日】平成6年6月27日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

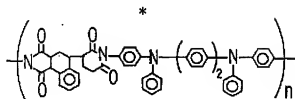
【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

\* 【補正内容】

【0038】

【化9】



【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正内容】

【0040】また、芳香族ジアミンをジアミン成分として用いたポリイミドに比べ透明性が高く、400nm～800nmの可視領域において透明である。これらのポリイミドは、室温でN-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ピリジン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン等の有機溶媒に溶けるものはそれらのポリイミドの有機溶媒溶液をスピンコート法、ディップコート法、ロールコート法等の塗布法により成膜することができる。

※

※ 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正内容】

【0051】(化11)で表される低分子有機孔注入輸送材料は耐熱性に劣るため、積層する場合は5nm程度以下の厚さが良い。この際に各層は真空蒸着法、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等各種の製造方法を適用することができる。有機孔注入輸送層の膜厚は単層で形成する場合も、積層で形成する場合においても5～500nmで、好ましくは10～100nmである。

【手続補正書】

【提出日】平成9年2月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】本発明ではポリイミドの着色を少なくするために、4つのイミド結合を形成するカルボン炭素が脂肪族炭素に結合している脂肪族テトラカルボン酸2無水物、例えば3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1-コハク酸2無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酸2無水物、

1, 2, 4, 5-テトラカルボキシシクロヘキサン2無水物、テトラカルボン酸ジチオ無水物やテトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸2無水物等をポリイミド合成の酸成分として用いることができるが、

酸成分の例は本発明を限定するものではない。ポリイミドの合成法は石田らの方法（高分子学会予稿集、41巻356頁）を適用することができる。